

# EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06345551  
PUBLICATION DATE : 20-12-94

APPLICATION DATE : 07-06-93  
APPLICATION NUMBER : 05136202

APPLICANT : NIPPON RUTSUBO KK;

INVENTOR : KOMATSU TOSHIO;

INT.CL. : C04B 35/66 C23C 4/10

TITLE : REFRACTORY FOR CASTING MOLDING

ABSTRACT : PURPOSE: To provide a refractory for casting molding enabling to improve dissoluble resistance against slag, while FeO resistance of spinel is maintained.

CONSTITUTION: In the refractory for casting molding consisting of magnesia- alumina type spinel, alumina, silicon carbide, carbon and a binder. when the magnesia-alumina type spinel quantity used by 40-80wt.% is defined as 100wt.%, the quantity of the zirconia added magnesia-alumina type spinel mixed with 2-30wt.% of zirconia is  $\geq 20$ wt.%.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-345551

(43)Date of publication of application : 20.12.1994

(51)Int.Cl.

C04B 35/66

C23C 4/10

(21)Application number : 05-136202

(71)Applicant : NIPPON STEEL CORP  
NIPPON RUTSUBO KK

(22)Date of filing : 07.06.1993

(72)Inventor : SAKAMOTO AIICHIRO  
TAKARABE TAKESHI  
INOUE NORIYUKI  
OHASHI HIDEAKI  
KOMATSU TOSHIO

## (54) REFRACTORY FOR CASTING MOLDING

## (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a refractory for casting molding enabling to improve dissoluble resistance against slag, while FeO resistance of spinel is maintained.

CONSTITUTION: In the refractory for casting molding consisting of magnesia- alumina type spinel, alumina, silicon carbide, carbon and a binder, when the magnesia-alumina type spinel quantity used by 40-80wt.% is defined as 100wt.%, the quantity of the zirconia added magnesia-alumina type spinel mixed with 2-30wt.% of zirconia is  $\geq 20$ wt.%.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application converted  
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of  
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-345551

(43) 公開日 平成6年(1994)12月20日

|                           |      |        |     |        |
|---------------------------|------|--------|-----|--------|
| (51) Int. CL <sup>5</sup> | 識別記号 | 庁内整理番号 | P I | 技術表示箇所 |
| C 0 4 B 35/66             |      | X      |     |        |
| C 2 3 C 4/10              |      |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-136202

(22) 出願日 平成5年(1993)6月7日

(71) 出願人 000006655

新日本製鐵株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番3号

(71) 出願人 592134871

日本増殖株式会社

東京都渋谷区恵比寿1-21-3

(72) 発明者 坂本 愛一郎

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(72) 発明者 財部 敏

千葉県君津市君津1番地 新日本製鐵株式会社君津製鐵所内

(74) 代理人 弁理士 一色 健雄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 流し込み成形用耐火物

(57) 【要約】

【目的】 スピネルの耐FeO性を維持しながら、耐溶溶性を改善することができる流し込み成形用耐火物を提供する。

【構成】 マグネシア・アルミナ系スピネル、アルミナ、炭化珪素、カーボンおよび結合材からなる流し込み成形用耐火物において、40～80重量%使用されるマグネシア・アルミナ系スピネル量を100重量%としたとき、ジルコニアを2～30重量%添加したジルコニア添加マグネシア・アルミナ系スピネルの量を20重量%以上とする。

(2)

特開平6-345551

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 マグネシア・アルミナ系スピネル、アルミナ、炭化珪素、カーボンおよび結合材からなる流し込み成形用耐火物において、40～80重量%使用されるマグネシア・アルミナ系スピネルの量を100重量%としたとき、ジルコニアを2～30重量%添加したジルコニア添加マグネシア・アルミナ系スピネルの量を20重量%以上とすることを特徴とする流し込み成形用耐火物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は高炉出鉄爐、特に大爐の内張り材として使用される流し込み成形用耐火物に関するもので、通常メタルラインと称される溶鉄、溶滓の境界に発生する被侵食部に好適な耐火物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の高炉操業においては、炉容の大型化に伴う出鉄量の増加、出鉄温度の高温化および出鉄成分の高塩基化などが進み、使用される耐火物、特に高炉の出鉄口から同時に出鉄および出滓された溶鉄と溶滓を分離する大爐に使用されている樋材（耐火物）にとっては、その耐用低下がみられるようになってきた。この対策として、樋の一部に従来の樋材であるアルミナ-炭化珪素質のかわりにマグネシア・アルミナ系スピネル（以下、スピネルと称する）を導入したスピネル-アルミナ-炭化珪素質を採用する研究が行われている。スピネル-アルミナ-炭化珪素質の性能をさらに向上する技術として、水を加えて流し込んで成形するいわゆる流し込み樋材があるが、各種の熔融金属や溶滓に対する耐食性や耐熱性に優れているものの、水をはじく性質から緻密な組織を形成させることが困難であるため、例えば特開昭53-82824号公報、特開昭55-37459号公報、特開昭55-85478号公報に示すように、従来導入することができなかったカーボン素材をスピネル-アルミナ-炭化珪素-カーボン質として導入する技術が開発され、現在に至っている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、高炉の大爐では出鉄口からでた溶鉄鉄と溶滓は、その比重差により溶鉄鉄が下層に、溶滓が上層に分離流下していく。この溶鉄鉄と溶滓の分離境界層では、特に耐火物への侵食が激しく、深く局部的にえぐられるような形態を示す。これは、溶鉄鉄と溶滓の境界（界面）に生成する反応性によるF e Oと耐火物との反応、ならびに未分離状態で存在する溶滓と耐火物の反応により起こる現象と考えられる。このような耐火物の侵食を抑えるため、F e Oとの反応性の小さな（耐食性の優れた）スピネルを主に使用したスピネル-アルミナ-炭化珪素-カーボン質流し込み成形用耐火物などが開発されたが、これら従来の流

2

し込み成形用耐火物は、F e Oとの反応を抑えることができるものの、溶滓との反応に対する配慮が十分でないために、耐用の向上は不十分であった。

【0004】 これに対し、本発明者らは種々研究し、スピネルの耐F e O性（F e Oに対する反応抵抗性）を維持しながら、その短所ともいえる耐溶滓性（溶滓に対する反応抵抗性）を改善するため、炭化珪素の使用量、粒度を限定するとともに、カーボンについては粒度を限定しながら親水性処理等により多量に添加できるようにしたことを特徴とする技術の特開平4-163383号にて開示した。

【0005】 しかしながら、特開平4-163383号で開示した技術では、例えば耐F e O性を維持しつつ、更に耐溶滓性を改善するため、カーボンを増量することが考えられるが、同号に開示した技術では親水性処理を強化してもカーボンを更に増量することが難しく、耐溶滓性の向上に限界があった。

【0006】 主に添加するスピネルは、耐F e O性の優れている反面、耐溶滓性が劣ることは上述の通りである。そこで発明者らは、スピネルに注目し、研究を重ねたところ、スピネルと溶滓の反応は、まずスピネルの結晶粒界に溶滓成分が侵入し、次に結晶内部に反応の進むことを見出した。このことから粒界の強化を目的に第3成分としてジルコニア添加スピネル（クリンカー）に注目し、研究を重ねた結果、耐F e O性を維持しながら耐溶滓性を改善できることが分かった。

【0007】 この発明は、上記課題を解決するためこのような知見に基づいてなされたもので、スピネルの耐F e O性を維持しながら、耐溶滓性を改善することができる流し込み成形用耐火物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】 本発明は前述の目的を達成するため、スピネル、アルミナ、炭化珪素、カーボンおよび結合材からなる流し込み成形用耐火物において、40～80重量%使用されるスピネル量を100重量%としたとき、ジルコニアを2～30重量%添加したスピネル（以下、ジルコニア添加スピネルと称する）の量を20重量%以上とすることを特徴とする。

【0009】 ジルコニア添加スピネルは、ジルコニアとスピネルを原料にして電融法または焼結法で製造されるのが一般的であるが、製造方法は特に限定されない。また錠剤組成としては、スピネル、ジルコニアからなり見掛け気孔率が0.5%以下、化学成分としては、アルミナ、マグネシア、ジルコニア以外の不純物が5%以内であることが好ましい。代表的なジルコニア添加スピネルの見掛け気孔率は、0.3%であり、スピネルの1.2%に比して緻密化している。これは、電子顕微鏡と元素分析の観察結果からスピネルの結晶粒界にジルコニアが存在することで緻密化するためと考えられる。この結果スピネルの弱点ともいえる結晶粒界への溶滓成分の侵入が

(3)

特開平6-345551

3

少なくなり、次に起こる結晶内部への反応が抑えられ、耐溶溶性が向上する。ジルコニア添加スピネルのジルコニア分は2～30重量%が望ましい。2重量%以下のジルコニア添加スピネルでは、通常のスピネルと比べても耐溶溶性の効果がなく、30重量%以上のジルコニア添加スピネルでは、5%以下の見掛け孔率のものが得られず、緻密性が劣り、耐溶溶性向上の効果が上がらない。

【0010】また、ジルコニア添加スピネルを含んで使用されるスピネル量は、40重量%以上、80重量%未満であることが望ましい。40重量%未満では耐FeO性に伴うと考えられる耐食性が小さく、80重量%を超えるとジルコニア添加スピネルを多くしても耐溶溶性に伴うと考えられる耐食性が劣化するとともに、耐スポーリング性も劣化する。

【0011】これらスピネルは、ジルコニアを添加することで耐溶溶性を改善できたといえ、よく知られているように粒径が小さくなると反応性が増すことから、耐溶溶性劣化を抑える目的で粒径は74μm以上とすることが望ましい。

【0012】マグネシア・アルミナ系スピネルを除く炭化珪素、カーボン、アルミナ及び結合材の使用方法是、上述の本発明者らによる特開平4-163383号に準じ以下の通りである。

【0013】炭化珪素は各種熔融金属やスラグに対する耐食性、さらには耐スポーリング性が優れていることは周知である。一方、溶鋼や溶鉄中に生成するFeOに対しては弱く、(1)式のような反応によって分解するとともに、溶滓成分にも含まれるSiO<sub>2</sub>を生成し、マグネシア・アルミナ系スピネルの溶損を進行させるが、本発明では、耐火物に含まれるマグネシア・アルミナ系スピネルの耐溶溶性や耐スポーリング性を改善するために使用する。

【0014】

$$\text{SiC} + 2\text{FeO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2\text{Fe} + \text{C} \quad \cdots (1)$$
 ここで使用する炭化珪素は工業的に生産された、少なくとも85重量%以上の純度で、粒度が30μm以上のものを5重量%以上30重量%未満使用する。これは純度85重量%未満では耐食性に劣るとともに、粒度30μm未満ではよく知られているように粒径が小さくなると反応性が増すことから、(1)式によりSiO<sub>2</sub>がより生成しやすくなりマグネシア・アルミナ系スピネルとの反応が進行し耐火物の溶損を容易にする。更に使用量として5重量%未満では耐溶溶性と考えられる耐食性ならびに耐スポーリング性が不足し、逆に30重量%以上では耐溶溶性と考えられる耐食性が大幅に低下する。

4

【0015】カーボンは大気中で高温加熱すると酸化消耗するという短所があるものの、各種熔融金属や溶滓に濡れ乾く、溶鋼や溶鉄中に生成するFeOに対しての耐食性が優れている。また膨張係数が小さいことから、耐スポーリング性が優れていることも周知である。しかしながら、水を加えて浸漬し流動充填、硬化させて成形する流し込み成形用耐火物では、カーボンの水をはじく性質のため添加水量を増すと、所定の流動性を得るために必要な添加水量が増加してしまう。この結果、耐火物としての組織の緻密性が失われ、耐食性が劣化する。このため、耐火物中カーボン添加量を極力少なくしているのが現状である。そこで本発明では、すでに本発明者らが特許出願中の本発明と同じ主旨の流し込み成形用耐火物で製造、使用方法等を示した水と濡れ易く処理したカーボンを使用する。使用するカーボンはビッチ、メリフェーズを含んだカーボン、コークス、カーボンブラック、黒鉛等があげられ、これらを単数あるいは任意に組み合わせた複数で使用してもよく、使用量としては5重量%以上20重量%以下に限定する。5重量%以下では十分な耐食性が得られず、20重量%を超えると親水性を付与したカーボンといえども添加水量が増加して、緻密性が損なわれるためである。

【0016】アルミナはマグネシア・アルミナ系スピネルに比べ溶滓成分中のFeOに侵食され易いものの、溶滓成分には侵食され難い性質を持っていることから、上述の理由でマグネシア・アルミナ系スピネルの使用の難しい74μm以下の粒度に使用することが好ましい。アルミナの使用量としては15重量%以下が望ましく、15重量%を超えると溶鉄鉄による侵食が進行し好ましくない。

【0017】結合材としてはアルミナセメント、非晶質の超微粉シリカ、耐火粘土等を使用する。アルミナセメントは0.5重量%以上2重量%以下使用するが、これは0.5重量%未満では流動充填後の硬化強度が不十分であるとともに2重量%を超えると耐食性が低下する。耐火粘土、非晶質の超微粉シリカは各々1重量%前後使用するが、各々、配合物の粘性調整、高温強度の発現を主な目的とする。また加水混練時の解膠を促進させ減水し、組織を緻密化する目的で約0.1重量%の解膠剤を使用することが好ましい。

【0018】

【実施例】実施例1～3及び比較例1～3を表1に示す。

【0019】

【表1】

(4)

特開平6-345551

5

6

|                          | 実 施 例 |      |       | 比 較 例 |       |      |
|--------------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|
|                          | 1     | 2    | 3     | 1     | 2     | 3    |
| スピネル骨材                   | -     | -    | 30    | 63    | -     | -    |
| 5%ZrO <sub>2</sub> 珪材骨   | 63    | -    | -     | -     | 63    | 63   |
| 20%ZrO <sub>2</sub> 珪材骨  | -     | 63   | 33    | -     | -     | -    |
| 炭化珪素微粉                   | 15    | 15   | 15    | 15    | 15    | 15   |
| 炭化珪素超微粉                  | -     | -    | -     | -     | -     | 8    |
| 親水性処理カーボン                | 10.4  | 10.4 | 10.4  | 10.4  | 3     | 10.4 |
| アルミナ微粉                   | 8     | 8    | 8     | 8     | 15.4  | 0    |
| アルミナセメント                 | 1.5   | 1.5  | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5  |
| 耐火粘土                     | 1     | 1    | 1     | 1     | 1     | 1    |
| シリカ超微粉                   | 1     | 1    | 1     | 1     | 1     | 1    |
| 解 膠 剤                    | 0.1   | 0.1  | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1  |
| 合 計                      | 100   | 100  | 100   | 100   | 100   | 100  |
| 添加水量 (外掛け%)              | 5.7   | 5.7  | 5.7   | 5.7   | 5.5   | 5.7  |
| 流動性: フロー値                | 155   | 158  | 153   | 152   | 148   | 159  |
| 耐食性指数                    | 82    | 65   | 77    | 100   | 103   | 115  |
| 養生後物性                    |       |      |       |       |       |      |
| 強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 27    | 25   | 29    | 26    | 27    | 29   |
| 1450℃焼成物性                |       |      |       |       |       |      |
| 線変化率 (%)                 | -0.03 | 0    | +0.03 | -0.03 | -0.03 | 0    |
| 強度 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 421   | 457  | 443   | 435   | 468   | 481  |

スピネル骨材: マグネシア・アルミナ系スピネル8000~74 $\mu$ m

5%ZrO<sub>2</sub> 珪材骨: ジルコニア 5%添加マグネシアアルミナ系スピネル8000~74 $\mu$ m

20%ZrO<sub>2</sub> 珪材骨: ジルコニア 20%添加マグネシアアルミナ系スピネル8000~74 $\mu$ m

炭化珪素微粉: 30~125 $\mu$ m

炭化珪素超微粉: 10 $\mu$ m以下

アルミナ微粉: 44 $\mu$ m以下

親水性処理カーボン: 2nm以下

耐火粘土: 狼投木節粘土

シリカ超微粉: 1 $\mu$ m以下

解 膠 剤: ピロリン酸ソーダ

本発明の主な目的である高耐食性に関してはジルコニア添加のマグネシア・アルミナ系スピネルを使用した実施例1~3は、従来のマグネシア・アルミナ系スピネルを使用した比較例1に比べ優れた耐食性を示した。

【0020】また親水性処理カーボンの採用効果や炭化珪素の粒度を限定しての採用効果を各々比較例2、3に対する実施例1で示した。

【0021】更に耐食性以外の特性においても流動性を左右する添加水、脱粉時に必要な養生後強度、使用時の状態を代表する1450℃焼成後強度ならびに容積安定性を示す線変化率など、耐食性を除くと支障なく使用されてきた比較例と差違はなく十分なことを示している。

#### 【0022】<試験方法>

##### 40 流動性試験:

##### フロー値 (mm)

JIS R2521による。流し込み施工の場合、通常130~150mm台が適する。表中に示した所定の添加水を加え、混練した試料をフロー試験器のテーブル上にセットしたフローコーン内に充填させる。フローコーンを除去後、残った試料に15回上下動打撃を与え、指円に広がった長寸、短寸の平均をもってフロー値とする。当然のことながら、その数値が大きい程流動しやすいことを示す。

##### 50 【0023】耐食性試験: 高周波溶解試験炉の内張り

(5)

特開平6-345551

7

8

供試試料を張り合わせ、高炉鉄と高炉スラグを溶解し1550℃で6時間侵食させ、耐食指数（侵食深さの比）で示した。尚、高炉鉄と高炉スラグの溶解比率は通常の方法に比べ10対3とスラグを多くし、スラグの影響の大きい実際の大腿並みとした。容易にスラグを溶解する目的のために高周波溶解試験炉の上方よりプロパン-酸素を供給させ補助熱源として使用した。

【0024】養生後物性：所定の添加水量を加え、混練した試料を下面をガムテープ等で密閉した50mm径の円柱割り型内に流し込み、上面も同様にシールしたあと室内で一晩養生させ、脱枠後、硬化試料の圧縮強度を測定し比較した。

【0025】1450℃焼成物性：所定の添加水量を加え混練した試料を40×40×160mmの型に流し込 \*

\*み、室内で一晩養生し脱枠後、110℃×24時間乾燥し、更に1450℃×3時間還元焼成し養生後からの線変化率と圧縮強さを測定した。

【0026】

【発明の効果】本発明は、マグネシア・アルミナ系スピネル配合量の一部又は全部にシリコンア添加マグネシア・アルミナ質スピネルを採用した流し込み成形用耐火物であって、マグネシア・アルミナ系スピネルが本来もっている高い耐FeO性に高い耐溶率性を付与することができる。

【0027】高炉出鉄機、特に大腿における通常メタルラインと称される溶鉄、溶滓の境界に発生するえぐられるような被侵食部等に使用可能であり、その工業的価値は多大である。

---

フロントページの続き

(72)発明者 井上 典幸  
愛知県豊田市美里4-3-3

(72)発明者 大橋 秀明  
愛知県豊田市栄生町1-24-2  
(72)発明者 小松 俊夫  
愛知県豊田市青木町5-20-48

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] Refractories for casting shaping characterized by making into 20 % of the weight or more the amount of the zirconia addition magnesia alumina system spinel which added the zirconia two to 30% of the weight when the amount of the magnesia alumina system spinel used 40 to 80% of the weight is made into 100 % of the weight in the refractories for casting shaping which consist of a magnesia alumina system spinel, an alumina, silicon carbide, carbon, and binding material.

---

[Translation done.]

## \* NOTICES \*

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the suitable refractories for the eaten away section generated on the boundary of the molten iron usually called a metal line and cinder about the refractories for casting shaping used as lining material of a shaft furnace hot iron runner, especially large \*\*.

[0002]

[Description of the Prior Art] In shaft furnace operation in recent years, the durable fall has come to be seen for the refractories used by the increment in the amount of tapping accompanying enlargement of \*\*\*\*, elevated-temperature-izing of tapping temperature, high basicity-ization of a \*\*\*\* component, etc. progressing, especially the \*\* material (refractories) currently used for large \*\* which separates tapping and the \*\*\*\*(ed) molten iron, and cinder into coincidence from the tap hole of a shaft furnace. As this cure, research which adopts the quality of spinel-alumina-silicon carbide which introduced the magnesia alumina system spinel (a spinel is called hereafter) instead of the quality of alumina-silicon carbide which is the conventional \*\* material is done to a part of \*\*. water is added, slushed and fabricated as a technique which improves the engine performance of the quality of spinel-alumina-silicon carbide further - being the so-called, although it slushes and there is \*\* material Although excelled in the corrosion resistance and thermal resistance to various kinds of molten metal and cinder, since it is difficult to make a precise organization form from the property which crawls water, For example, as shown in JP,53-82824,A, JP,55-37459,A, and JP,55-85478,A, the technique which introduces the carbonaceous material which was not able to be introduced conventionally as quality of spinel-alumina-silicon carbide-carbon is developed, and it has continued up to now.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] By the way, in large \*\* of a shaft furnace, according to the specific gravity difference, molten iron iron carries out at the lower layer, and cinder carries out separation flowing down of the molten iron iron and cinder which came out of the tap hole at the upper layer. Especially by the separation boundary layer of this molten iron iron and cinder, the pervasion to refractories is intense and a gestalt which is scooped out locally deeply is shown. This is considered to be the phenomenon which happens by the reaction of the FeO and refractories which were rich in the reactivity generated on the boundary (interface) of molten iron iron and cinder, and the reaction of the cinder and refractories which are intermingled in the state of undissociating. In order to suppress pervasion of such refractories, the refractories for nature casting shaping of spinel-alumina-silicon carbide-carbon which mainly used the reactant small (corrosion resistance was excellent) spinel with FeO were developed, but since the refractories for casting shaping of these former did not have the enough consideration to a reaction with the cinder of what can suppress a reaction with FeO, durable improvement was inadequate.

[0004] On the other hand, in order to improve the cinder-proof nature (reaction resistance over cinder) which can be said also as the demerit, this invention persons studying many things and maintaining the FeO-proof nature (reaction resistance over FeO) of a spinel, While limiting the amount of the silicon carbide used, and grain size, the technique characterized by enabling it to add so much by hydrophilic processing etc. was indicated by Japanese Patent Application No. No. 163383 [ four to ], limiting grain size about carbon.

[0005] However, although it was possible [ it ] to increase the quantity of carbon with the technique indicated by Japanese Patent Application No. No. 163383 [ four to ], maintaining FeO-proof nature, for example since cinder-proof nature was improved further, even if it strengthened hydrophilic processing with the technique indicated in this number, it was difficult to increase the quantity of carbon further, and the limitation was in improvement in cinder-proof nature.

[0006] It is as above-mentioned that it is inferior in cinder-proof nature while the mainly added spinel is excellent in FeO-proof nature. Then, when artificers repeated research paying attention to the spinel, the cinder component trespassed upon the grain boundary of a spinel first, and the reaction of a spinel and cinder found out that a reaction next went to the interior of a crystal. As a result of repeating research as the 3rd component for the purpose of strengthening of a grain boundary from this paying attention to a zirconia addition spinel clinker, it turned out that cinder-proof nature is improvable, maintaining FeO-proof nature.

[0007] This invention aims at offering the refractories for casting shaping which can improve cinder-proof nature, having been made based on such knowledge and maintaining the FeO-proof nature of a spinel, in order to solve the above-mentioned technical problem.

[0008]

[Means for Solving the Problem and its Function] It is characterized by making the amount of the spinel (a zirconia addition spinel is called hereafter) which added the zirconia two to 30% of the weight 20 % of the weight or more, when the amount of spinels used 40 to 80% of the weight is made into 100 % of the weight in the refractories for casting shaping which consist of a spinel, an alumina, silicon carbide, carbon, and binding material, in order that this invention may attain the above-mentioned purpose.

[0009] Although it is common to use a zirconia and a spinel as a raw material and to be manufactured with the electromelting method or a sintering process as for a zirconia addition spinel, especially the manufacture approach is not limited. Moreover, as mineral composition, it consists of a spinel and a zirconia and it is desirable that apparent porosity is [ impurities other than an alumina, a magnesia, and a zirconia ] less than 5% as 0.5% or less and a chemical entity. The apparent porosity of a typical zirconia addition spinel is 0.3%, and is carrying out eburation as compared with 1.2% of the spinel. This is considered for carrying out eburation in a zirconia existing in the grain boundary of a spinel from the observation result of an electron microscope and ultimate analysis. The invasion of a cinder component to the grain boundary which can be said also as the weak spot of a spinel as a result decreases, the reaction inside [ which happens to a degree ] a crystal is suppressed, and cinder-proof nature improves. A part for the zirconia of a zirconia addition spinel has 2 - 30 desirable % of the weight. By 2 or less % of the weight of the zirconia addition spinel, even if compared with the usual spinel, there is no effectiveness of cinder-proof nature, the thing of 0.5% or less of apparent porosity is not obtained, but compactness is inferior, and the effectiveness on a cinder-proof disposition does not go up by 30% of the weight or more

of the zirconia addition spinel.

[0010] Moreover, as for the amount of spinels used including a zirconia addition spinel, it is desirable that they are 40 % of the weight or more and less than 80 % of the weight. If effectiveness is small at the corrosion resistance considered to follow on FeO-proof nature at less than 40 % of the weight and it exceeds 80 % of the weight, even if it will make [ many ] a zirconia addition spinel, while the corrosion resistance considered to follow on cinder-proof nature deteriorates, spalling resistance also deteriorates.

[0011] Since its reactivity will increase if particle size becomes small as known well although these spinels have improved cinder-proof nature by adding a zirconia, as for particle size, it is desirable to be referred to as 74 micrometers or more in order to suppress cinder-proof nature degradation.

[0012] The operation of the silicon carbide except a magnesia alumina system spinel, carbon, an alumina, and binding material is as follows according to Japanese Patent Application No. No. 163383 [ four to ] by the above-mentioned this invention persons.

[0013] It is common knowledge that as opposed to various molten metal or a slag in silicon carbide is corrosion resistance and that spalling resistance is further excellent. SiO<sub>2</sub> contained also in a cinder component on the other hand while it is weak and a reaction like (1) type decomposes to FeO generated in molten steel or molten iron. Although it generates and the erosion of a magnesia alumina system spinel is advanced, by this invention, it is used in order to improve the cinder-proof nature and spalling resistance of a magnesia alumina system spinel which are included in refractories.

[0014]

$\text{SiC} + 2 \text{FeO} \rightarrow \text{SiO}_2 + 2 \text{Fe} + \text{C} \dots (1)$

The silicon carbide used here is at least 85% of the weight or more of the purity mass-produced industrially, and grain size uses a thing 30 micrometers or more less than 30% of the weight 5% of the weight or more. This is SiO<sub>2</sub> by (1) since reactivity will increase if particle size becomes small as well known for grain size of less than 30 micrometers while it is inferior to corrosion resistance at less than 85 % of the weight of purity type. It becomes easier to generate, a reaction with the nature spinel of a magnesia alumina advances, and the erosion of refractories is made easy. Furthermore, as the amount used, by less than 5 % of the weight, the corrosion resistance and spalling resistance which are considered to be cinder-proof nature run short, and the corrosion resistance considered to be molten iron-proof nature falls sharply at 30 % of the weight or more conversely.

[0015] Although it has the demerit in which oxidative consumption is carried out when heating at high temperature of the carbon is carried out in atmospheric air, it is hard to get wet in various molten metal or cinder, and the corrosion resistance over FeO generated in molten steel or molten iron is excellent. Moreover, since the expansion coefficient is small, it is common knowledge that spalling resistance is also excellent. however, the property which crawls the water of carbon in the refractories for casting shaping which are made to add, knead and flow-fill up with and harden water, and fabricate it sake -- addition -- if it rises, the amount of adding water required in order to acquire a predetermined fluidity will increase. Consequently, the compactness of the organization as refractories is lost and corrosion resistance deteriorates. For this reason, the present condition is lessening the carbon addition in refractories as much as possible. So, in this invention, the carbon which this invention persons tended to get wet with the water in which a process, operation, etc. were shown, and already processed with the refractories for casting shaping of the same main point as this invention of patent pending is used. A pitch, the carbon containing MERIFEZU, corks, carbon black, a graphite, etc. are raised, and the carbon to be used may be used by the plurality which combined these with an unit or arbitration, and is limited to 20 or less % of the weight 5% of the weight or more as the amount used. if corrosion resistance sufficient at 5 or less % of the weight is not acquired but it exceeds 20 % of the weight, although it will be called the carbon which gave the hydrophilic property -- addition -- it is because amount of water increases and compactness is spoiled.

[0016] Although an alumina tends to be eaten away by FeO in a molten iron component compared with a magnesia alumina system spinel, it is desirable to use it for a difficult grain size of 74 micrometers or less of use of a magnesia alumina system spinel by the above-mentioned reason from having the property which is hard to be eaten away in the cinder component. If 15 or less % of the weight is desirable and exceeds 15 % of the weight as amount of the alumina used, pervasion by molten iron iron goes on and is not desirable.

[0017] As a binding material, alumina cement, an amorphous superfines silica, fire clay, etc. are used. Although alumina cement is used 2 or less % of the weight 0.5% of the weight or more, if it exceeds 2 % of the weight while less than 0.5 % of the weight of the hardening reinforcement after flow restoration is [ this ] insufficient, corrosion resistance will fall. Although fire clay and an amorphous superfines silica are respectively used just over or below 1 % of the weight, viscous adjustment of a compound and the manifestation of high temperature strength are respectively set as the main purposes. Moreover, it is desirable to use about 0.1% of the weight of a deflocculant in order to promote amalgam decomposition at the time of adding-water kneading, to carry out water reducing and to carry out eburnation of the organization.

[0018]

[Example] Examples 1-3 and the examples 1-3 of a comparison are shown in Table 1.

[0019]

[Table 1]

|                           | 実 施 例 |      |       | 比 較 例 |       |      |
|---------------------------|-------|------|-------|-------|-------|------|
|                           | 1     | 2    | 3     | 1     | 2     | 3    |
| スピネル骨材                    | —     | —    | 30    | 63    | —     | —    |
| 5%ZrO <sub>2</sub> スピネル   | 63    | —    | —     | —     | 63    | 63   |
| 20%ZrO <sub>2</sub> スピネル  | —     | 63   | 33    | —     | —     | —    |
| 炭化珪素微粉                    | 15    | 15   | 15    | 15    | 15    | 15   |
| 炭化珪素超微粉                   | —     | —    | —     | —     | —     | 8    |
| 親水性処理カーボン                 | 10.4  | 10.4 | 10.4  | 10.4  | 3     | 10.4 |
| アルミナ微粉                    | 8     | 8    | 8     | 8     | 15.4  | 0    |
| アルミナセメント                  | 1.5   | 1.5  | 1.5   | 1.5   | 1.5   | 1.5  |
| 耐火粘土                      | 1     | 1    | 1     | 1     | 1     | 1    |
| シリカ超微粉                    | 1     | 1    | 1     | 1     | 1     | 1    |
| 解 膠 剤                     | 0.1   | 0.1  | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1  |
| 合 計                       | 100   | 100  | 100   | 100   | 100   | 100  |
| 添加水量 (外掛け%)               | 5.7   | 5.7  | 5.7   | 5.7   | 5.5   | 5.7  |
| 流動性：フロー値                  | 155   | 158  | 153   | 152   | 148   | 159  |
| 耐食性指数                     | 82    | 65   | 77    | 100   | 103   | 115  |
| 養生後物性                     |       |      |       |       |       |      |
| 圧縮強 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 27    | 25   | 29    | 26    | 27    | 29   |
| 1450℃焼成物性                 |       |      |       |       |       |      |
| 線変化率 (%)                  | -0.03 | 0    | +0.03 | -0.03 | -0.03 | 0    |
| 圧縮強 (kg/cm <sup>2</sup> ) | 421   | 457  | 443   | 435   | 468   | 481  |

ス ピ ネ ル 骨 材：マグネシア・アルミナ系スピネル8000～74μm

5%ZrO<sub>2</sub>スピネル：ジルコニア 5%添加マグネシアアルミナ系スピネル8000～74μm

20%ZrO<sub>2</sub>スピネル：ジルコニア20%添加マグネシアアルミナ系スピネル8000～74μm

炭 化 珪 素 微 粉：30～125μm

炭 化 珪 素 超 微 粉：10μm以下

ア ル ミ ナ 微 粉：44μm以下

親水性処理カーボン：2mm以下

耐 火 粘 土：猿投木節粘土

シ リ カ 超 微 粉：1μm以下

解 膠 剤：ピロリン酸ソーダ

The examples 1-3 which used the magnesia alumina system spinel of zirconia addition about the high corrosion resistance which is the main purposes of this invention showed the corrosion resistance which was excellent compared with the example 1 of a comparison which used the conventional magnesia alumina system spinel.

[0020] Moreover, the example 1 over the examples 2 and 3 of a comparison showed respectively the adoption effectiveness which limits the grain size of the adoption effectiveness of hydrophilic processing carbon, or silicon carbide.

[0021] Furthermore, if the line rate of change which shows the addition water which influences a fluidity also in properties other than corrosion resistance, after [ care of health ] reinforcement required at the time of a deframe, the after [ 1450 degree-C baking ] reinforcement representing the condition at the time of use, and volume stability removes corrosion resistance, there are no example of a comparison and difference which have been used convenient, and sufficient thing is shown.

[0022] <Test-method> fluidity test;

Flow value (mm)

JIS It is based on R2521. In casting construction, the base of 130-150mm is usually suitable. You make it filled up with the sample which added and kneaded the predetermined addition water shown in front Naka in the flow cone set on the table of a flow test machine. A vertical-movement blow is dealt to the sample which remained 15 times after removing a flow cone, and it considers as a flow value with the average of long \*\* which spread in the ellipse, and short \*\*. It is shown that it is easy to flow, so that the numeric value is large with a natural thing.

[0023] Corrosion resistance test; dissolved lamination, blast-furnace-pig-iron iron, and a blast furnace slag in lining of RF dissolution test kiln, the sample offering sample was made to eat away at 1550 degrees C for 6 hours, and the anticorrosion characteristic (ratio of

the pervasion depth) showed it. In addition, the rate of a melting ratio of blast-furnace-pig-iron iron and a blast furnace slag made [ many ] 10 to 3 and a slag compared with the usual approach, and made them actual large large \*\*\*\*\* of the effect of a slag. For the purpose which dissolves a slag easily, from the upper part of RF dissolution test kiln, propane-oxygen was burned and it was used as an auxiliary heat source.

[0024] after [ care of health ] physical-properties; -- predetermined addition -- after it slushed the sample which added and kneaded amount of water in the cylinder rate mold of the diameter of 50mm which sealed the inferior surface of tongue with the gummed tape etc. and the top face carried out the seal similarly, it was made to recuperate oneself indoors overnight, and the compressive strength of a hardening sample was measured and measured after the deframe.

[0025] 1450-degree-C baking physical-properties; -- predetermined addition -- it slushed into the 40x40x160mm mold, it was recuperated indoors overnight, and the sample which added and kneaded amount of water was dried after the deframe for 110 degree-Cx 24 hours, reduction baking was carried out for 1450 more degree-Cx 3 hours, and the line rate of change and compressive strength from after care of health were measured.

[0026]

[Effect of the Invention] This invention can give high cinder-proof nature to the high FeO-proof nature which adopted the nature spinel of a zirconia addition magnesia alumina as a part or all of magnesia alumina system spinel loadings and in which slushes, and is the refractories for shaping and a magnesia alumina system spinel is also as original.

[0027] It is usable in the eaten away away section which is generated on the boundary of the molten iron in a shaft furnace hot iron runner, especially large \*\* usually called a metal line, and cinder and which is scooped out, and the industrial value is great.

---

[Translation done.]